

ULTRAVIOLET-CURABLE ADHESIVE FOR SEALING DEVICE HOLLOW PACKAGE

Publication number: JP11181390

Publication date: 1999-07-06

Inventor: KOMORI SHINJI; MIYAKE SUMIYA; ITO MIKIO

Applicant: SUMITOMO BAKELITE CO

Classification:

- international: C08G59/40; C08G59/68; C09J163/00; H01L23/10;
C08G59/00; C09J163/00; H01L23/02; (IPC1-7):
C09J163/00; C08G59/40; C08G59/68; H01L23/10

- European:

Application number: JP19970357223 19971225

Priority number(s): JP19970357223 19971225

Report a data error here

Abstract of JP11181390

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultraviolet-curable adhesive which is used for airtightly sealing a hollow package for device with a transparent or translucent glass plate, etc., is excellent in moisture resistance, is treated previously so as to generate a low stress, can be quickly cured without heating, and has a good workability. **SOLUTION:** This ultraviolet-curable adhesive has a coefficient of linear thermal expansion at the Tg or lower after curing of 4×10^{-5} (1/deg.C) or lower, a water absorption of 3.0% or lower, and a viscosity of 800 P or lower and contains, as essential ingredients, (a) an alicyclic epoxy resin having at least two epoxy groups in one molecule, (b) an epoxy resin having at least one arom. ring in one molecule, (c) an alkoxysilyl compd. having a functional group reactive with an epoxy resin, (e) an onium salt-type cationic photocuring initiator, and (f) spherical fused silica.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-181390

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 163/00

C 0 9 J 163/00

C 0 8 G 59/40

C 0 8 G 59/40

59/68

59/68

H 0 1 L 23/10

H 0 1 L 23/10

B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平9-357223

(22) 出願日

平成9年(1997)12月25日

(71) 出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 小森 慎司

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 三宅 澄也

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(72) 発明者 伊藤 幹雄

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

ベークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 透明や半透明のガラス板等で、デバイス用中空パッケージを気密封止するために用いられる接着剤で、耐湿性に優れ、低応力化がなされ、加熱なしに、迅速で硬化可能であり、良好な作業性を有するデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤の提供。

【解決手段】 硬化物のT_g以下の線膨張係数が 4×10^{-5} (1/°C) 以下、吸水率が3.0 (%) 以下、粘度が800ポイズ以下、であり、更に (a) 1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂、(b) 1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂、(c) 1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、(d) 1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物、(e) オニウム塩型光カチオン硬化開始剤、(f) 球状溶融シリカを必須成分とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 デバイス中空パッケージを封止する際に用いられる紫外線硬化型接着剤において、当該接着剤硬化物の（Ａ）ガラス転移点以下の温度領域の線膨張係数が 4×10^{-5} （ $1/^{\circ}\text{C}$ ）以下であり、（Ｂ）吸水率が3.0（％）以下であり、当該接着剤の（Ｃ）粘度が800ポイズ以下であり、さらに（ａ）1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂、（ｂ）1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂、（ｃ）1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、（ｄ）1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物、（ｅ）オニウム塩型光カチオン硬化開始剤、（ｆ）球状溶融シリカを必須成分とすることを特徴とするデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項2】 成分（ａ）の1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂がエポキシ当量100以上、2000以下であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項3】 成分（ｂ）の1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、置換フェノール型エポキシ樹脂よりなる群から少なくとも1種選ばれるエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項4】 成分（ｂ）の1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項5】 成分（ｂ）の1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂がビスフェノールA D型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項6】 成分（ｃ）の1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物が多価アルコールであることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項7】 成分（ｃ）の1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物の水酸基当量が1500以下であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項8】 成分（ｄ）の1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物が脂環式エポキシ基を有するアルコキシシリル化合物であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項9】 成分（ｅ）のオニウム塩型光カチオン硬化開始剤がスルホニウム塩であることを特徴とする請求

項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項10】 成分（ｅ）のオニウム塩型光カチオン硬化開始剤がトリアリールスルホニウム塩であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項11】 成分（ｅ）のオニウム塩型光カチオン硬化開始剤が分子内にヒドロキシアルキル基を有するトリアリールスルホニウム塩であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤

【請求項12】 成分（ｆ）の球状溶融シリカが、最大粒径80 μm 以上の粒子を含まないことを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項13】 成分（ｆ）の球状溶融シリカが平均粒径0.3 μm 以上、2 μm 以下の球状溶融シリカXと、平均粒径2 μm 以上、50 μm 以下の球状溶融シリカYとからなり、かつ球状溶融シリカXの添加重量xと球状溶融シリカYの添加重量yが5:95から40:60の範囲内であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【請求項14】 成分（ｆ）の球状溶融シリカが当該接着剤中に占める重量分率で50重量パーセント以上であることを特徴とする請求項1記載のデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光透過性の材料、例えば石英ガラスなどで、デバイス中空パッケージを気密封止するために用いられる紫外線硬化型接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】光デバイス、電子デバイス、または光電子デバイス（以下、単にデバイスと記す）は周囲の温度変化、湿度変化などに大きく影響を受けるため、樹脂製のパッケージに封入された状態で使用されることはよく知られていることである。パッケージの方式としては大きくは、樹脂封止と気密封止に分類される。このうち気密封止では、従来、金属を用いたキャン封止が主流であったが、近年、樹脂やセラミックなどの中空パッケージ内にデバイスを固定し、ケース上部は、光透過性の材料、例えば石英ガラス、セラミック板などのふたで接着剤を用い、固定する方式が増加している。従来、接着剤には熱硬化型のエポキシ樹脂などが用いられることが一般的であったが、今後、その需要が拡大すると予想される光素子、例えば光通信用モジュールの封止においてはデバイスが高熱に弱く、高温にさらすと変質するおそれがあり、50～100 $^{\circ}\text{C}$ が限界であるため、硬化が不十分になったり、硬化に長時間を要したりすることが問題

10

20

30

40

50

になっている。また、紫外線硬化型樹脂接着剤で最も一般的なラジカル硬化系のエポキシアクリレートといったビニルエステルやウレタンアクリレートは耐湿性が悪かったり、接着性が弱いなどの問題点が指摘されている。

【0003】最近、紫外線硬化型樹脂接着剤としてカチオン硬化系エポキシ樹脂系接着剤がある。特公平3-30633号公報においてはビスフェノール型およびまたはノボラック型エポキシ化合物と液状脂環族エポキシ化合物を用いることで接着性、耐水性が良い接着剤となることが記載されている。しかし、本発明者らが、デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤の樹脂組成物として検討したところ、耐湿性試験で接着剤とふたの界面で剥離が生じ、内部への水分の侵入により特性変動が発生した。さらに、温度サイクル試験を実施すると樹脂にクラックが生じた。本発明者らはこの樹脂組成物の吸水率が高く、さらに硬化物の線膨張係数が高く、被着体の線膨張係数との違いから応力が発生して、樹脂にクラックが入ったと推察した。線膨張係数をできる限り小さくする手段として接着剤への無機充填剤の添加が考えられるが、無機充填剤の多量の添加は接着剤の粘度を著しく増大させ、作業性を非常に悪いものとする問題が生じている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前述の問題点を解決すべく、鋭意検討の結果なされたものであり、透明や半透明のガラス板などで、デバイス用中空パッケージを気密封止するために用いられる接着剤で、きわめて耐湿性に優れ、かつ低応力化がなされ、加熱することなしに、迅速で硬化可能であり、良好な作業性を有するデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はデバイス中空パッケージを封止する際に用いられる紫外線硬化型接着剤において、当該接着剤硬化物の（A）ガラス転移点以下の温度領域の線膨張係数が 4×10^{-5} （ $1/^{\circ}\text{C}$ ）以下であり、（B）吸水率が3.0（%）以下であり、当該接着剤の（C）粘度が800ポイズ以下であり、さらに

（a）1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂、（b）1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂、（c）1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、（d）1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物、（e）オニウム塩型光カチオン硬化開始剤、（f）球状溶融シリカを必須成分とすることを特徴とするデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】一般にデバイスの信頼性試験において、重要な試験方法の1つとして温度サイクル試験が

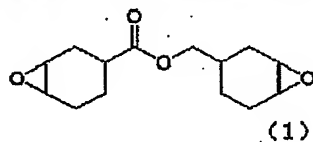
ある。この温度サイクル試験は、パッケージや試験片を冷熱衝撃条件、例えば、下限 -40°C 、上限 85°C 、にくり返しさらし、発生しうる応力に帰因するデバイスの特性変動や樹脂クラックの有無を試験するものである。一般に温度サイクル試験では線膨張係数の値が重要な意味を持ち、被着体と接着剤との線膨張係数の差が大きくなると界面に応力が発生する。従って、パッケージの材質の線膨張係数が $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 台であることを考慮すれば、ガラス転移点以下の温度領域の線膨張係数が 4×10^{-5} （ $1/^{\circ}\text{C}$ ）以下であることは良好な耐温度サイクル性実現のためには必須条件といえることができる。この観点から元来、線膨張係数を小さい溶融シリカを用いることは自明なことであるが、さらに本発明者らが検討した結果、充填剤の形状もきわめて重要なファクターであることが判明した。すなわち、球状の溶融シリカを用いると良好な耐温度サイクル性を実現できることが判明した。この理由は詳細には不明だが、形状が破碎状であると充填剤と樹脂界面やさらにはデバイス近傍において充填剤に鋭いエッジがあるとその先端からクラックが発生することが考えられる。

【0007】さらに充填剤に関して述べると球状溶融シリカは $80 \mu\text{m}$ 以上の粒子を含まないことがより好ましい。 $80 \mu\text{m}$ 以上の粒子を含んだ球状溶融シリカを使用すると接着剤を塗布する際に用いるディスペンサーのノズルづまりを招くおそれがあり、樹脂の回り込み性も悪くなる場合もある。また、本接着剤に用いる球状溶融シリカが、平均粒径 $0.3 \mu\text{m}$ 以上、 $2 \mu\text{m}$ 以下の球状溶融シリカXと、平均粒径 $2 \mu\text{m}$ 以上、 $50 \mu\text{m}$ 以下の球状溶融シリカYとからなり、かつ球状溶融シリカXの添加重量xと球状溶融シリカYの添加重量yが5:95から40:60の範囲内であることがより好ましい。この場合、球状溶融シリカが最密充填構造となりシリカを大量に添加しても粘度上昇を抑えることができる。さらに樹脂硬化物の硬化収縮を少なくしたり、十分に線膨張係数を下げる効果を得るために、球状溶融シリカが本接着剤中にしめる重量分率で50重量パーセント以上であることがより好ましい。

【0008】さらにデバイスの信頼性試験において、耐湿性試験も重要である。耐湿性試験はパッケージや樹脂硬化物を高温高湿条件にさらし、特性変動や外観不良、例えば封止キャップ（ふた）の剥離の有無を試験するものである。本発明者らはデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤においては、耐湿性試験における不良の発生は接着剤の硬化物の吸水率に大きく帰因することを見いだした。すなわち、試験方法として、試験片の大きさは $20 \times 20 \times 1 \text{ mm}$ とし、 85°C 、85%に設定した恒温恒湿槽に24時間投入し、吸湿処理前後の硬化物の重量変化率から算出した吸水率が3.0（%）以下であると、耐湿性試験で封止キャップ（ふた）の剥離や内部への水の侵入による特性変動といった不良が発生

しないことが判明した。吸水率が3.0(%)を越えると、樹脂自体の膨潤や界面の劣化からふたが剥離したり、内部への水の多量の侵入で特性変動が発生する。

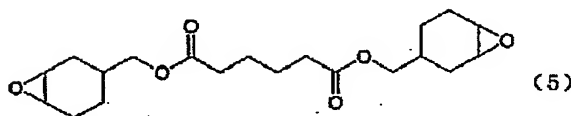
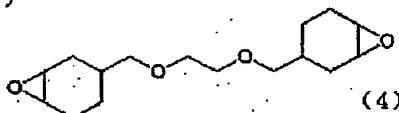
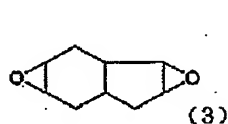
【0009】また、本発明の必須成分である1分子内に2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ樹脂は、シクロヘキセン又はシクロペンテンといった環内に2重結合を有する化合物を過酢酸などの適当な酸化剤を用い*



*てエポキシ化することによって得られるシクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイドといった脂環式エポキシ基含有化合物である。脂環式エポキシ樹脂の代表例としては下記の式で表されるものが挙げられる。

【0010】

【化1】



【0011】脂環式エポキシ樹脂は、分子内のエポキシ基で環ひずみがあるため、カチオン硬化系での反応性がよいことが特徴である。従って脂環式エポキシ樹脂をデバイス用中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤に適用すると、硬化は短時間で終了し、作業効率が向上する。本接着剤の必須成分である脂環式エポキシ樹脂はエポキシ当量が100以上、2000以下であることがより好ましい。エポキシ当量が100以下であると硬化物の架橋密度が上がり、脆くなる可能性がある。エポキシ当量が2000以上であると硬化性が悪くなり、長時間、紫外線を照射してもタックがなくなるといった不具合が生じる場合がある。脂環式エポキシ樹脂と光開始剤で接着剤が構成された場合、その硬化物は脆くなってしまい、温度サイクル試験といった信頼性試験でクラックが発生することがある。さらに、脂環式エポキシ樹脂と光開始剤のみの場合、吸水率が高くなり、デバイスの耐湿性試験で不良が多発する。これは脂環式エポキシ樹脂が比較的極性の高い官能基を有しており、また、撥水性の置換基が少ないため、樹脂自体の吸湿性が高くなるからである。

【0012】本発明者らは脂環式エポキシ樹脂と1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂を組み合わせ、さらに1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物、より好ましくは多価アルコールである化合物を組み合わせることで、靱性が付与され、さらにデバイスの耐湿性試験でふたの剥離といった不良が出ないことが判明した。

【0013】1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂は芳香環が分子内にあることで分子自体が撥水性となり吸水率が下がる。このような1分子内に1個以

上の芳香環を有するエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ(株)製商品名YX4000といったビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノールノボラック型樹脂、ナフトール類とカルボニル基含有化合物との共縮合樹脂のエポキシ変性化合物などが例示できる。さらに、1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂が、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、置換フェノール型エポキシ樹脂であることがより好ましい。この場合、分子内の芳香環ユニットの含有率が高くなり撥水性がより高くなる。さらに、硬化物に靱性を付与し、接着性を向上させることができる。さらに、1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂がビスフェノール型エポキシ樹脂、さらにビスフェノールAD型エポキシ樹脂であることがより好ましい。ビスフェノールAD型エポキシ樹脂は1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂のなかで樹脂自体の粘度が低く、デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤に添加した場合、粘度を800ポイズ以下に抑えることができる。1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂において低粘度の樹脂と知られているビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いることはなんら問題ないが、本発明者らが検討した結果、ビスフェノールF型エポキシ樹脂では開始剤の相溶性が悪くなるものがあり、開始剤の種類を選択する幅が狭くなるおそれがあり、デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤に用い

る1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂としてビスフェノールA D型エポキシ樹脂を用いることがより好ましい。デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤の粘度が800ポイズ以上だと、ディスペンサーによる塗布がしづらくなり、さらに接着剤の回り込み性も悪くなる。さらに、1分子内に1個以上の芳香環を有するエポキシ樹脂がビスフェノールA D型エポキシ樹脂であると、デバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤の必須成分である球状溶融シリカを多量に添加しても粘度の上昇を抑えることができる。

【0014】接着剤の必須成分である1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物は多価アルコールであることがより好ましい。多価アルコールはエポキシ樹脂との反応性がよく、接着剤に硬化促進性、可とう性を付与する作用がある。接着剤に添加する多価アルコールは水酸基当量が15000以下であることがより好ましい。水酸基当量が15000こえるの場合、硬化性が低下したり、未反応物が硬化物に残存する場合もある。さらに水酸基当量が15000こえる場合、硬化物のガラス転移点を下げる場合もある。

【0015】このような1分子内に2個以上の水酸基を有する化合物の代表例としては、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの多価アルコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール類、水酸基変性ポリブタジエンなどが例示できる。

【0016】さらに、1分子内にエポキシ樹脂と反応可能な官能基を有するアルコキシシリル化合物は接着剤に接着性を付与するという観点で接着剤の必須成分である。エポキシ樹脂と反応可能な官能基を有さないアルコキシシリル化合物の場合、硬化物中に未反応物として残存し、耐湿性試験を実施した際、ブリードがおこることがあり、好ましくない。さらに、本接着剤の硬化系がカチオン系であることからエポキシ樹脂と速やかに反応する官能基としては脂環式エポキシ基であることがより好ましい。このような例としては日本ユニカー(株) 商品名A-186といったエポキシシランカップリング剤が例示できる。

【0017】本接着剤の必須成分であるオニウム塩型光カチオン硬化開始剤としてはジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩などが例示できる。ジアゾニウム塩は光に対する活性は高いが、光分解する際、窒素を発生することから硬化物に気泡を巻き込むおそれがある。また、ヨードニウム塩は紫外線照射を受けて酸を発生する効率が少ないという点で問題があり、光カチオン硬化開始剤としてはスルホニウム塩であることがより好ましい。さらにスルホニウム塩はエポキシ樹脂との相溶性の点で、ヒドロキシアルキル基を有することがより好ましく、熱安定性が良いトリアリールスルホニウム塩で

あることがより好ましい。ヒドロキシアルキル基が分子内にないとエポキシ樹脂と混合した際、相分離を起こす場合がある。また、スルホニウム塩の置換基がアリール基以外、例えばメチレン基といったアルキル基がある場合、接着剤が紫外線の照射を受けることなしに分解し酸を発生するおそれがある。そのため、接着剤のポットライフが低下する場合がある。

【0018】また、本発明においては可とう性を得るためのエラストマー、消泡剤、チキソ付与剤、希釈剤を必要に応じて添加することは何らさしつかえない。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に示すが、これによって本発明が限定されるものではない。

【0020】(実施例1~5及び比較例1~5) 実施例及び比較例における各成分の配合は表1および表2に示した通りとし、各成分をディスペンサーを用い加熱、溶融、混合した後、5インチ3本ロールを用い混練し、粘ちょうな液状の紫外線硬化型接着剤を得た。また、比較例5については同様の方法で熱硬化型接着剤を得た。

【0021】(硬化物の作製) 40×40×1mmの2枚のガラス板の間に、40×40×1mmのシリコン樹脂シートの中央部に20×20mmの窓を切り貫いて作成した枠板を挟み、枠板の窓部に紫外線硬化型接着剤を流し込んで密封した後、高圧水銀ランプにより、照度60mW/cm²で120秒間紫外線を照射して硬化させ、硬化物を得た。なお、比較例4については熱硬化型接着剤であるので、50℃、3時間の熱硬化条件で硬化させた。

【0022】(線膨張係数の測定) 硬化物の線膨張係数はJIS K 7197に準拠し、熱機械分析装置にて5℃/minの昇温速度で測定した。結果は表1、表2にまとめた。

【0023】(吸水率の測定) 硬化物の吸水率はJIS C 2105に準拠して測定した。試験片の大きさは20×20×1mmとし、硬化物の重量を測定後、85℃、85%に設定した恒温恒湿槽に24時間投入した。吸湿処理前後の硬化物の重量を測定し、下式を用い、重量変化率から吸水率を求めた。結果は表1、表2にまとめた。

吸水率(%) = (吸湿処理後の重量 - 吸湿処理前の重量) / 吸湿処理前の重量 × 100

【0024】(粘度の測定) 粘度はコーンプレート型粘度計を用い、25℃で測定した。結果は表1、表2にまとめた。

【0025】接着剤の評価は図1に示した模擬中空パッケージにディスペンサーを用い塗布し、石英ガラス製ふたで、気密封止し、高圧水銀ランプを使用し、照度60mW/cm²で120秒間紫外線を照射し、ふたを固定した。比較例4については50℃、3時間の熱硬化条件でふたを固定した。そのパッケージに対し、温度サイク

ル試験(上限85℃、下限-40℃で各30分間毎の繰り返し)、及び高温高湿保管試験(85℃、湿度85%で保管)を実施した。なお、これらの試験における不良の判定はパッケージの切り欠き部にて、ふたの側面をブッシュブルゲージでひっかけて、接着力を測定し、5k*

*gf以下になったところで不良と見なした。結果は表1、表2にまとめる。

【0026】

【表1】

	表1	実施例				
		1	2	3	4	5
配合 (重量%)	セロキサイド2021(注1)	13			20	
	KRM2199(注2)		10	2		10
	エポミックR-710(注3)	7		10		10
	エピコート828(注4)		10		10	
	エピクロンN-770(注5)	4			2	
	エピクロン520(注6)		4	2	1	
	1,6-ヘキサジオール	4			7	5
	PTG2000(注7)		3	2		4
	A-188(注8)	2	2			2
	MAC-2301(注9)				2	1
	トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート		3			
	4,4'-ビス[シ(βヒドロキシエトキシ)フェニルスルフォニオ]フェニルスルフト-ビス-ヘキサフルオロアンチモネート	3		3	3	3
	球状溶融シリカX(注10)	6	4	25	20	20
	球状溶融シリカY(注11)	61	64	56	35	45
	合計	100	100	100	100	100
特性	線膨張係数(1/℃)	3.0×10^{-5}	2.9×10^{-5}	2.2×10^{-5}	3.3×10^{-5}	3.2×10^{-5}
	吸水率(%)	1.8	1.5	1.9	2.9	2.4
	粘度(ポイズ)	420	750	750	650	300
	温度サイクル試験(サイクル)	2000	3000	3000	1000	1500
	高温高湿保管試験(時間)	3500	4000	3000	1500	4000

【0027】注1 ダイセル化学工業(株)製 脂環式エポキシ樹脂

注2 旭電化工業(株)製 脂環式エポキシ

注3 三井化学(株)製 ビスフェノールA D型エポキシ樹脂

注4 油化シェルエポキシ(株)製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

注5 大日本インキ化学工業(株)製 フェノールノボラック型エポキシ樹脂

注6 大日本インキ化学工業(株)製 希釈用エポキシ樹脂

注7 保土谷化学工業(株)製 ポリテトラメチレングリ

コールエーテル

注8 日本ユニカー(株)製 脂環式エポキシシランカップリング剤

注9 日本ユニカー(株)製 水酸基含有ポリマー型シランカップリング剤

注10 平均粒径1μmで80μm以上の粗粒子をカットした球状溶融シリカ

注11 平均粒径6μmで80μm以上の粗粒子をカットした球状溶融シリカ

40

【0028】

【表2】

	表2	比較例				
		1	2	3	4	5
配合 (重量%)	ベークライトERL-4221(注1)	57	30			
	デナコールEX-141(注2)	15	12			
	エポコート807(注3)	25	16			
	FC-508(注4)	3	2			
	EB204(注5)			55		
	SP1509(注6)				95	
	イルガキュア651(注7)			5	5	
	エポコート828					71
	イソホロンジアミン					29
	破碎溶融シリカZ(注8)		40	40		
	合計	100	100	100	100	100
特性	線膨張係数(1/°C)	7.0×10^{-5}	4.2×10^{-5}	3.9×10^{-5}	10.1×10^{-5}	7.2×10^{-5}
	吸水率(%)	8.4	5.1	8.3	8.5	7.0
	粘度(ポイズ)	5	1500	1000	750	500
	温度サイクル試験(サイクル)	100	(注9)	20	20	20
	高温高湿保管試験(時間)	20	(注9)	50	2	5

【0029】注1 ユニオンカーバイド日本(株)製 脂環式エポキシ樹脂

注2 長瀬産業(株)製 フェニルグリシジルエーテル

注3 油化シェルエポキシ(株)製 ビスフェノールF型エポキシ樹脂

注4 米国スリーエム(株)製 光開始剤

注5 ダイセル・ユーシービ(株)製 芳香族ウレタンアクリレート樹脂

注6 昭和高分子(株)製 ビニルエステル樹脂

注7 日本チバガイギー(株)製 光開始剤

注8 平均粒径10 μ mで81 μ m以上の粗粒子をカットした破碎溶融シリカ

注9 ディスペンス困難で、サンプル作製不可能

【0030】

【発明の効果】本発明によるデバイス中空パッケージ封止用紫外線硬化型接着剤は硬化物の線膨張係数が小さいため、中空パッケージとの線膨張係数の違いによる応力

発生を防止出来、また、吸水率が小さいため耐湿性に優れ、気密封止したデバイスの特性変動を無くすることが出来る。さらに、粘度が低いので作業性の点でも優れている。また、加熱することなしに迅速に硬化することが可能で、透明や半透明のガラス板などでデバイス中空パッケージを気密封止するために用いられる接着剤として最適である。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例および比較例において、温度サイクル試験および高温高湿保管試験を行うために用いる、模擬中空パッケージの形状を示す図である。

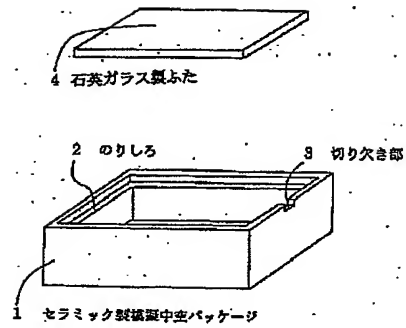
【符号の説明】

- 1 セラミック製模擬中空パッケージ
- 2 のりしろ
- 3 切り欠き部
- 4 石英ガラス製ふた

(8)

特開平11-181390

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-181390

(43)Date of publication of application : 06.07.1999

(51)Int.Cl.

C09J163/00

C08G 59/40

C08G 59/68

H01L 23/10

(21)Application number : 09-357223

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1997

(72)Inventor : KOMORI SHINJI
MIYAKE SUMIYA
ITO MIKIO

(54) ULTRAVIOLET-CURABLE ADHESIVE FOR SEALING DEVICE HOLLOW PACKAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ultraviolet-curable adhesive which is used for airtightly sealing a hollow package for device with a transparent or translucent glass plate, etc., is excellent in moisture resistance, is treated previously so as to generate a low stress, can be quickly cured without heating, and has a good workability.

SOLUTION: This ultraviolet-curable adhesive has a coefficient of linear thermal expansion at the T_g or lower after curing of 4×10^{-5} (1/° C) or lower, a water absorption of 3.0% or lower, and a viscosity of 800 P or lower and contains, as essential ingredients, (a) an alicyclic epoxy resin having at least two epoxy groups in one molecule, (b) an epoxy resin having at least one arom. ring in one molecule, (c) an alkoxysilyl compd. having a functional group reactive with an epoxy resin, (e) an onium salt-type cationic photocuring initiator, and (f) spherical fused silica.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]
[Claim 1] In UV cure adhesive used when closing a device hollow package, A coefficient of linear expansion of a temperature range below the (A) glass transition point of the adhesive setting thing concerned is below 4×10^{-5} (1-/*), (B) Water absorption is below 3.0 (%) and (C) viscosity of the adhesives concerned is 800 poise or less, Cycloaliphatic epoxy resin which furthermore has two or more epoxy groups in (a)1 intramolecular, (b) An epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular, a compound which has two or more hydroxyl groups in (c)1 intramolecular, (d) An alkoxyisyl compound which has an epoxy resin and a functional group in which a reaction is possible in 1 intramolecular, (e) onium salt type light cation hardening initiator, UV cure adhesive for device hollow package closure using (f) spherical fused silica as an essential ingredient.
[Claim 2] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1 with which cycloaliphatic epoxy resin which has two or more epoxy groups in 1 intramolecular of an ingredient (a) is characterized by being 100 or more weight per epoxy equivalents and 2000 or less.
[Claim 3] An epoxy resin which it has one or more aromatic rings to 1 intramolecular of an ingredient (b) Bisphenol type epoxy resin, The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1 being an epoxy resin chosen from a group which consists of a biphenyl type epoxy resin, novolak type epoxy resin, and a substitution phenol type epoxy resin at least one sort.
[Claim 4] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1, wherein an epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular of an ingredient (b) is bisphenol type epoxy resin.
[Claim 5] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1, wherein an epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular of an ingredient (b) is a bisphenol A D type epoxy resin.
[Claim 6] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1, wherein a compound which has two or more hydroxyl groups in 1 intramolecular of an ingredient (c) is polyhydric alcohol.
[Claim 7] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1, wherein a hydroxyl equivalent of a compound which has two or more hydroxyl groups in 1 intramolecular of an ingredient (c) is 15000 or less.
[Claim 8] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1, wherein an alkoxyisyl compound which has an epoxy resin and a functional group in which a reaction is possible in 1 intramolecular of an ingredient (d) is an alkoxyisyl compound which has alicyclic epoxy groups.
[Claim 9] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1, wherein an onium salt type light cation hardening initiator of an ingredient (e) is sulfonium salt.
[Claim 10] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1, wherein an onium salt type light cation hardening initiator of an ingredient (e) is a triarylsulfonium salt.
[Claim 11] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1 with which an onium salt type light cation hardening initiator of an ingredient (e) is characterized by being a triarylsulfonium salt which has a hydroxyalkyl group in intramolecular [Claim 12] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1, wherein spherical fused silica of an ingredient (f) does not contain particles of not less than 80 micrometers of maximum droplet sizes.
[Claim 13] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1 which is provided with the following and characterized by the addition weight x of the spherical fused silica X

and the addition weight y of spherical-fused-silica Y being within the limits of 5:95 to 40:60. Spherical fused silica of an ingredient (f) is mean particle diameter of 0.3 micrometers or more, and the spherical fused silica X of 2 micrometers or less. Mean particle diameter of not less than 2 micrometers, of 50 micrometers or less spherical-fused-silica Y.

[Claim 14] The UV cure adhesive for device hollow package closure according to claim 1 characterized by being 50 or more mass percents with a weight fraction which spherical fused silica of an ingredient (f) occupies in the adhesives concerned.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. *** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] This invention is the material of a light transmittance state, for example, silica glass etc., and relates to the UV cure adhesive used in order to carry out the hermetic seal of the device hollow package.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order that optical devices, an electron device, or a photoelectric device (it is only hereafter described as a device) may receive influence in the surrounding temperature change, humidity, etc. greatly, being used in the state it having been enclosed with the package made of resin is known well. It is roughly as a method of a package classified into a resin seal and a hermetic seal. Among these, although the can closure which used metal was in use conventionally in the hermetic seal, a device is fixed in hollow packages, such as resin and ceramics, and the method fixed using adhesives with lids, such as the material of a light transmittance state, for example, silica glass, and a ceramic plate, is increasing the case upper part by in recent years. Although it was common in adhesives that a heat-hardened type epoxy resin etc. were used conventionally, in closure of the light corpuscle child expected that the demand will be expanded from now on, for example, the module for optical communications, a device is weak to high temperature, there is a possibility of deteriorating if it exposes to an elevated temperature, and since 50-100 °C is a limit, it has been a problem that hardening becomes insufficient or hardening takes a long time. With ultraviolet-curing-type-resin adhesives, vinyl ester and urethane acrylate of the most general radical curing system which are called epoxy acrylate have bad moisture resistance, or problems, like an adhesive property is weak are pointed out.

[0003] These days, there is cation curing system epoxy resin adhesive as ultraviolet-curing-type-resin adhesives. It is indicated that an adhesive property and a water resisting property serve as good adhesives by using a bisphenol type and/or a novolac type epoxy compound, and a liquefied alicyclic fellows epoxy compound in JP,3-30633B. However, when this invention persons inquired as a resin composition of the UV cure adhesive for device hollow package closure, exfoliation arose according to the interface of adhesives and a lid in the humidity test, and characteristic fluctuation occurred by invasion of the moisture to an inside. Operation of the heat cycle test would produce the crack to resin. This invention persons had the high water absorption of this resin composition, their coefficient of linear expansion of the hardened material was still higher, stress occurred from the difference from the coefficient of linear expansion of adherend, and they guessed that the crack went into resin. Although it is considered as the means which makes a coefficient of linear expansion as small as possible and addition of the inorganic bulking agent to adhesives can be considered, a lot of addition of the inorganic bulking agent increased the viscosity of adhesives remarkably, and the problem which makes workability very bad has produced it.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] That the above-mentioned problem should be solved, this invention is wholeheartedly made as a result of examination, and is a thing.

The purpose is a glass plate etc. and they are adhesives used in order to carry out the hermetic seal of the hollow package for devices, it is providing the UV cure adhesive for device hollow package closure which is quick, can harden and has good workability, without excelling in moisture resistance extremely, and making low stress-ization, and heating.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i... 2008/09/18

[0005]

[Means for Solving the Problem] In UV cure adhesive used when this invention closes a device hollow package, A coefficient of linear expansion of a temperature range below the (A) glass transition point of the adhesive setting thing concerned is below 4×10^{-5} (1-/*), (B) Water absorption is below 3.0 (%) and (C) viscosity of the adhesives concerned is 800 poise or less, Cycloaliphatic epoxy resin which furthermore has two or more epoxy groups in (a) intramolecular, (b) An epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular, a compound which has two or more hydroxyl groups in (c) 1 intramolecular, (d) Provide 1 intramolecular with an alkoxysilyl compound which has an epoxy resin and a functional group in which a reaction is possible, (e) onium salt type light cation hardening initiator, and UV cure adhesive for device hollow package closure using (f) spherical fused silica as an essential ingredient.

[0006]

[Embodiment of the Invention] Generally in the reliability trial of a device, a heat cycle test occurs as one of the important test methods. This heat cycle test repeats a package and a specimen, without cold energy shock conditions, for example, minimum-40 °C, and 85 °C of maximums, exposes them, and examines the characteristic fluctuation of a device and the existence of a resin crack which *** to the stress which may be generated. Generally, in a heat cycle test, if the value of a coefficient of linear expansion has an important meaning and the difference of the coefficient of linear expansion of adherend and adhesives becomes large, stress will occur in an interface. Therefore, if it takes into consideration that the coefficients of linear expansion of the construction material of a package are $10^{-5} - 10^{-6}$ stand, it can be called indispensable condition for good temperature cycle-proof nature realization that the coefficient of linear expansion of the temperature range below a glass transition point is below 4×10^{-5} (1-/*). From this viewpoint, originally, although it was the coefficient of linear expansion obvious to use small fused silica, as a result of this invention persons' examining further, it became clear that the shape of a bulking agent was also a very important factor. That is, when spherical fused silica was used, it became clear that good temperature cycle-proof nature was realizable. Although this reason is unknown in detail, it can be considered that shape is a granular type a bulking agent, a resin interface, and that a crack will occur from that tip if a bulking agent has sharp edge [near the device] further.

[0007] As for spherical fused silica, when a bulking agent is furthermore described, it is more preferred that a not less than 80-micrometer particle is not included. There is a possibility of causing the nozzle plugging of the dispenser used when applying adhesives, if the spherical fused silica having contained a not less than 80-micrometer particle is used, and the surroundings lump nature of resin may also worsen. The spherical fused silica used for these adhesives Mean particle diameter of 0.3 micrometers or more and spherical fused silica X of 2 micrometers or less, it consists of mean particle diameter of not less than 2 micrometers, and of 50 micrometers or less spherical-fused-silica Y, and it is more preferred that the addition weight x of the spherical fused silica X and the addition weight y of spherical-fused-silica Y are within the limits of 5:95 to 40:60. In this case, a viscosity rise can be suppressed, even if spherical fused silica serves as close packed structure and adds silica in large quantities. In order to acquire the effect of lessening cure shrinkage of a resin curing thing furthermore, or fully lowering a coefficient of linear expansion, it is more preferred that they are 50 or more mass percents in the weight fraction which spherical fused silica closes into these adhesives.

[0008] In the reliability trial of a device, a humidity test is also still more important. A humidity test exposes a package and a resin curing thing to a high-humidity/temperature condition, and examines the existence of exfoliation of characteristic fluctuation and an appearance defect (lid), for example, a sealing cap. In the UV cure adhesive for device hollow package closure, this invention persons found out *** (ing) poor generating in a humidity test greatly to the water absorption of the hardened material of adhesives. Namely, if the water absorption which set the size of the specimen to 20x20x1 mm, was supplied to 85 °C and the homothermal constant humidity chamber set up to 85% as a test method for 24 hours, and was computed from the rate of a weight change of the hardened material before and behind moisture absorption processing is below 3.0 (%). It became clear that the defect of the characteristic fluctuation by exfoliation of a sealing cap (lid) or the water entry to an inside did not occur in a humidity test. If water absorption exceeds 3.0 (%), a lid will exfoliate from swelling of

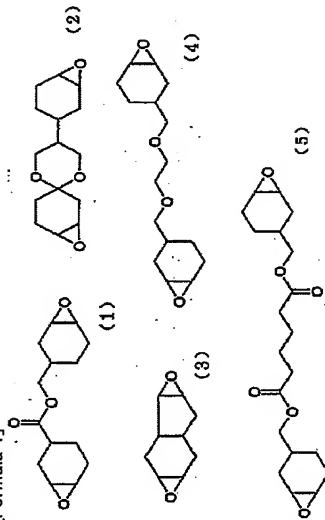
http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.i... 2008/09/18

resin itself, or degradation of an interface, or characteristic fluctuation will occur in a lot of invasion of the water to an inside.

[0009]The cycloaliphatic epoxy resin which has two or more epoxy groups in 1 intramolecular which is an essential ingredient of this invention. It is an alicyclic epoxy group containing compound called cyclo HEKIHEN oxide or cyclopentene oxide obtained by epoxidizing the compound which has a double bond using suitable oxidizers, such as peracetic acid, to endocyclic [such as a cyclohexene or cyclopentene,]. What is expressed with the following formula as an example of representation of cycloaliphatic epoxy resin is mentioned.

[0010]

[Formula 1]



[0011]Since cycloaliphatic epoxy resin has a ring strain by the epoxy group of intramolecular, it is the feature that the reactivity in a cation curing system is good. Therefore, if cycloaliphatic epoxy resin is applied to the UV cure adhesive for hollow package closure for devices, it will end for a short time and working efficiency of hardening will improve. As for cycloaliphatic epoxy resin which is an essential ingredient of these adhesives, it is more preferred that weight per epoxy equivalents are 100 or more and 2000 or less. The crosslinking density of a hardened material may go up that a weight per epoxy equivalent is 100 or less, and it may become weak. Hardenability may worsen that a weight per epoxy equivalent is 2000 or more, and the fault that a tack is not lost even if it irradiates with ultraviolet rays for a long time may arise. When adhesives comprise cycloaliphatic epoxy resin and a photoinitiator, the hardened material may become weak and a crack may occur in a reliability trial called a heat cycle test. Only in the case of cycloaliphatic epoxy resin and a photoinitiator, water absorption becomes high and defects occur frequently by the humidity test of a device. This is because cycloaliphatic epoxy resin has a polar high functional group comparatively, and there is little water-repellent substituent, so the hygroscopicity of resin itself becomes high.

[0012]It is this invention persons' combining cycloaliphatic epoxy resin and an epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular, and combining a compound which has two or more hydroxyl groups in further 1 intramolecular, and a compound which is polyhydric alcohol more preferably. Toughness was given and it became clear that a defect of exfoliation of a lid did not come out by a humidity test of a device further.

[0013]The molecule itself serves as water repellence because an epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular has an aromatic ring in intramolecular, and water absorption falls. As an example of an epoxy resin which has one or more aromatic rings in such 1 intramolecular, A bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, A bisphenol smooth S form epoxy resin, a bisphenol A D type epoxy resin, Product made from Oil recovery Shell Epoxy A biphenyl type epoxy resin called trade name YX4000, An epoxy denaturation compound of phenol novolak type epoxy resin, cresol novolak type epoxy resin, dicyclopentadiene denaturation phenol novolak type resin, and a copolycondensation resin with naphthols and a carbonyl group containing compound, etc. can be illustrated. It is more preferred that epoxy resins which have one or more aromatic rings in 1 intramolecular are bisphenol type epoxy resin, a biphenyl type epoxy resin, novolak type epoxy resin, and a substitution phenol type epoxy resin. In this case, content of an aromatic ring unit of intramolecular becomes high, and water repellence becomes higher. Toughness can be given to a

hardened material and an adhesive property can be raised. As for an epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular, it is more preferred bisphenol type epoxy resin and that it is a bisphenol A D type epoxy resin further. A bisphenol A D type epoxy resin has low viscosity of resin itself in an epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular, and when it adds to UV cure adhesive for device hollow package closure, viscosity can be suppressed to 800 poise or less. Although it is satisfactory to use bisphenol F type epoxy resin known as resin of hypoviscosity in an epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular at all, There are some to which the compatibility of an initiator worsens in bisphenol F type epoxy resin as a result of this invention persons' examination. It is more preferred to use a bisphenol A D type epoxy resin for 1 intramolecular which there is a possibility that width which chooses a kind of initiator may become narrow, and is used for UV cure adhesive for device hollow package closure as an epoxy resin which has one or more aromatic rings, spreading by a dispenser if viscosity of UV cure adhesive for device hollow package closure is 800 poise or more — butter fish — — the surroundings lump nature of adhesives also worsens further. A rise of viscosity can be suppressed even if it adds so much spherical fused silica which is an essential ingredient of UV cure adhesive for device hollow package closure as an epoxy resin which has one or more aromatic rings in 1 intramolecular is a bisphenol A D type epoxy resin.

[0014]As for a compound which has two or more hydroxyl groups in 1 intramolecular which is an essential ingredient of adhesives, it is more preferred that it is polyhydric alcohol. Reactivity of polyhydric alcohol with an epoxy resin is good, and there is an operation which gives hardening promotion nature and flexibility to adhesives. As for polyhydric alcohol added in adhesives, it is more preferred that a hydroxyl equivalent is 15000 or less. In a surpassing [a hydroxyl equivalent]-15000 case, hardenability may fall or an unreacted material may remain in a hardened material. A surpassing [a hydroxyl equivalent / 15000]-furthermore case may lower a glass transition point of a hardened material.

[0015]As an example of representation of a compound which has two or more hydroxyl groups in such 1 intramolecular, Polyalkylene glycols, such as polyhydric alcohol, such as hexandiol, neopentyl glycol, trimethylolpropane, and glycerin, a polyethylene glycol, and a polypropylene glycol, hydroxyl group denaturation polybutadiene, etc. can be illustrated.

[0016]An alkoxyalkyl compound which has an epoxy resin and a functional group in which a reaction is possible in 1 intramolecular is an essential ingredient of adhesives in a viewpoint of giving an adhesive property to adhesives. When in the case of an alkoxyalkyl compound which does not have an epoxy resin and a functional group in which a reaction is possible it remains as an unreacted material in a hardened material and a humidity test is carried out, bleeding may start and it is not desirable. Since a curing system of these adhesives is a cation system, it is more preferred that it is alicyclic epoxy groups as a functional group which reacts to an epoxy resin promptly. As such an example, it is Nippon Unicar, Inc. An epoxysilane coupling agent called the trade name A-186 can be illustrated.

[0017]As an onium salt type light cation hardening initiator which is an essential ingredient of these adhesives, diazonium salt, iodonium salt, sulfonium salt, etc. can be illustrated. Although diazonium salt of activity over light is expensive, when carrying out a photolysis, there is a possibility of involving air bubbles in a hardened material from generating sweet red bean soup with mochi, about nitrogen. Iodonium salt has a problem in that there is little efficiency which generates acid in response to UV irradiation, and it is more preferred that it is sulfonium salt as an optical cation hardening initiator. As for sulfonium salt, in respect of compatibility with an epoxy resin, it is more preferred to have a hydroxyalkyl group, and it is still more preferred that thermal stability is a good triarylsulfonium salt. Phase separation may be caused, when there was no hydroxyalkyl group in intramolecular and it mixes with an epoxy resin. When there is an alkyl group called a methylene group for example in a substituent of sulfonium salt except an aryl group, there is a possibility of decomposing without adhesives receiving an exposure of ultraviolet rays, and generating acid. Therefore, pot life of adhesives may fall.

[0018]Adding an elastomer for acquiring flexibility in this invention, a defoaming agent, a CHIKISO grant agent, and a diluent if needed does not interfere at all.

[0019]

[Example]Hereafter, this invention is not limited by this although an example shows this invention concretely.

[0020][Examples 1-5 and comparative examples 1-5] It was as combination of each ingredient in an example and a comparative example was shown in Table 1 and 2, using the De Dis parser, heating, melting, and after mixing, it kneaded each ingredient using 5-inch 3 rolls, and it obtained ***** liquefied UV cure adhesive. About the comparative example 5, thermosetting adhesive was obtained in the similar way.

[0021][Production of a hardened material] Between the 40x40x1-mm glass plates of two sheets, the frame board which carried out ***** creation of the 20x20-mm window is inserted in the center section of the 40x40x1-mm silicone resin sheet. After slushing and sealing UV cure adhesive to the window part of a frame board, ultraviolet rays were irradiated with and stiffened for 120 seconds by illumination 60 mW/cm² with the high-pressure mercury lamp, and the hardened material was obtained. Since it was thermosetting adhesive, it was made to harden on 50 °C and the heat-curing conditions of 3 hours about the comparative example 4.

[0022][Measurement of a coefficient of linear expansion] The coefficient of linear expansion of the hardened material was measured with the heating rate of 5 °C / min with the apparatus for thermomechanical analysis based on JIS K 7197. The result was summarized in Table 1 and Table 2. [0023][Measurement of water absorption] The water absorption of the hardened material was measured based on JIS C 2105. The size of the specimen was 20x20x1 mm, and was supplied to 85 °C and the homoiothermal constant humidity chamber set up to 85% after measuring the weight of a hardened material for 24 hours. The weight of the hardened material before and behind moisture absorption processing was measured, and water absorption was searched for from the rate of a weight change using the lower type. The result was summarized in Table 1 and Table 2.

Weight x100 before water absorption (%) = (weight before the weight-moisture absorption processing after moisture absorption processing) / moisture absorption processing [0024][Measurement of viscosity] Viscosity was measured at 25 °C using the corn plate form viscosity meter. The result was summarized in Table 1 and Table 2.

[0025][Evaluation of adhesives used and applied the dispenser to the initiation hollow package shown in drawing 1, it is a lid made from silica glass, and the hermetic seal was carried out, it used the high-pressure mercury lamp, irradiated with ultraviolet rays for 120 seconds by illumination 60 mW/cm², and fixed the lid. About the comparative example 4, the lid was fixed on 50 °C and the heat-curing conditions of 3 hours. The heat cycle test (it is the repetition for [every] 30 minutes at 85 °C of maximums and minimum-40 °C) and the high-humidity/temperature storage examination (it is kept at 85 °C and 85% of humidity) were carried out to the package. It was considered that the poor judgment in these examinations was poor in the place which could scratch the side of the lid by the push pull gage, measured adhesive strength, and was set to 5 or less kgf in the notch section of the package. A result is summarized in Table 1 and Table 2.

[0026]

[Table 1]

表1	配合 (重量%)	実施例				
		1	2	3	4	5
配合 (重量%)	セロキサイド2021(注1)	13			20	
	KRM2199(注2)		10	2		10
	エポミックR-710(注3)	7		10		10
	エポコート828(注4)		10		10	
	エピクロンN-770(注5)	4			2	
	エピクロン520(注6)		4	2	1	
	1,6-ヘキサジオール	4			7	5
	PTG2000(注7)		3	2		4
	A-188(注8)	2	2			2
	MAC-2301(注9)				2	1
特性	トリメチルホニウムヘキサフルオロアンチモネート		3			
	4-メビズジ(β)-ビス(4-エチルキシル)ニルアミン	3		3	3	3
	オクタニルメチル-ビス(4-メビズジ)ニルアミン	6	4	25	20	20
	球状溶融シリカX(注10)	61	64	58	35	45
	球状溶融シリカY(注11)	100	100	100	100	100
	合計	3.0x10 ⁻⁵	2.9x10 ⁻⁵	2.2x10 ⁻⁵	3.3x10 ⁻⁵	3.2x10 ⁻⁵
	線膨張係数(1/°C)		1.8	1.5	1.9	2.9
	吸水率(%)		420	750	750	650
	粘度(ポイズ)		2000	3000	3000	1000
	温度サイクル試験(サイクル)		3500	4000	3000	1500
	高温高湿保管試験(時間)					4000

[0027]notes 1 Daisel Chemical Industries, Ltd. make The cycloaliphatic-epoxy-resin notes 2. Asahi Denka Kogyo K.K. make The alicyclic epoxy notes 3. Mitsui Chemicals, Inc. make The bisphenol A D type epoxy resin notes 4, product made from Oil recovery Shell Epoxy Bisphenol A type epoxy resin notes 5 Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make Phenol novolak-type-epoxy-resin notes 6 Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make the epoxy resin notes 7 for dilution -- Hodogaya Chemical Co., Ltd. make . Polytetramethylene glycol ether notes 8 Nippon Unicar make Alicyclic epoxysilane coupling agent notes 9 Nippon Unicar make With the hydroxyl group content polymer type silane coupling agent notes 10 mean particle diameter of 1 micrometer, a not less than 80-micrometer coarse particle. Spherical fused silica which cut a not less than 80-micrometer coarse particle with the cut spherical-fused-silica notes 11 mean particle diameter of 6 micrometers [0028]

[Table 2]

表2	比較例					
		1	2	3	4	5
配合 (重量%)	ペークライトERL-4221(注1)	57	30			
	デナコールEX-141(注2)	15	12			
	エポコート807(注3)	25	16			
	FC-508(注4)	3	2			
	EB204(注5)			55		
	SP1509(注6)				95	
特性	イルガキュア651(注7)			5	5	
	エポコート828					71
	インホロンジアミン					29
	破砕溶解シリカZ(注8)		40	40		
	合計	100	100	100	100	100
	線膨張係数(1/°C)	7.0×10^{-5}	4.2×10^{-5}	3.9×10^{-5}	10.1×10^{-5}	7.2×10^{-5}
特性	吸水率(%)	8.4	5.1	8.3	8.5	7.0
	粘度(ポイズ)	5	1500	1000	750	500
	温度サイクル試験(サイクル)	100	(注9)	20	20	20
	高温高湿保管試験(時間)	20	(注9)	50	2	5

[0029]notes 1 made in Union Carbide Japan the cycloaliphatic-epoxy-resin notes 2 --- Nagase& Co., Ltd. make the phenyl-glycidyl-ether notes 3 --- product made from Oil recovery Shell Epoxy the bisphenol-F-type-epoxy-resin notes 4 --- the U.S. 3M make Photoinitiator notes 5. product made from die cell you SHIBI the aromatic urethane-acrylate-resin notes 6 --- Showa High Polymer Co., Ltd. make Vinyl-ester-resin notes 7 Ciba-Geigy Japan make With the photoinitiator notes 8 mean particle diameter of 10 micrometers, crushing fused silica notes 9 dispensing which cut a not less than 81-micrometer coarse particle is difficult, and, Sample production is impossible. [0030]
[Effect of the Invention]Since the UV cure adhesive for device hollow package closure by this invention has the small coefficient of linear expansion of a hardened material, stress generating by the difference of a coefficient of linear expansion from a hollow package can be prevented, and since water absorption is small, it excels in moisture resistance, and the characteristic fluctuation of a device which carried out the hermetic seal can be lost. Since viscosity is low, it excels also in respect of workability. Hardening promptly is possible, without heating and it is the optimal as adhesives used in order to carry out the hermetic seal of the device hollow package with transparency, a translucent glass plate, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing_1]In the example and comparative example of this invention, it is a figure which is used in order to do a heat cycle test and a high-humidity/temperature storage examination and in which showing the shape of an imitation hollow package.

[Description of Notations]

- 1 The imitation hollow package made from ceramics
- 2 Edge left for applying paste
- 3 Notch section
- 4 The lid made from silica glass

[Translation done.]